

METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING HIGH-PURITY COPPER

Publication number: JP11229172 (A)

Publication date: 1999-08-24

Inventor(s): SHIMAMUNE TAKAYUKI +

Applicant(s): PERMELEC ELECTRODE LTD +

Classification:

- **international:** C25C1/12; C25C7/06; C25C1/00; C25C7/00; (IPC1-7): C25C1/12; C25C7/06

- **European:**

Application number: JP19980033150 19980216

Priority number(s): JP19980033150 19980216

Abstract of JP 11229172 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the method and apparatus for electrolytically refining copper by suppressing the deposition of the metals other than copper in the electrolytic copper refining and electrodepositing only high-purity copper. **SOLUTION:** Copper is dissolved in an aq. hydrochloric acid soln. in an oxidizing atmosphere, the precipitate is filtered off, the soln. is sent to an anode compartment of the two-compartment electrolytic cell with a cation-exchange membrane as the diaphragm, the copper ion is electrolytically sent to the cathode compartment and electrolytically reduced by the cathode through which an oxygen-contg. gas is passed to deposit copper on the cathode, and high-purity copper is produced. This high-purity copper producing apparatus is provided with a means for dissolving copper in hydrochloric acid and adjusting the concn., a means for filtering the filtered copper chloride soln., a means for introducing the filtered soln. into an electrolytic cell divided by a cation-exchange membrane into an anode compartment and a cathode compartment and a means for supplying gaseous oxygen on the cathode surface, and electrolytic copper is formed on the cathode surface. A microfilter is preferably used for the filtration.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

【発行国】

日本国特許庁（JP）

【公報種別】

(19)日本国特許庁（JP）

(12)公開特許公報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平11-229172

公開特許公報（A）

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl.⁶

C 2 5 C 1/12 7/06

識別記号

3 0 1

F I

C 2 5 C 1/12 7/06

3 0 1 A

【公開番号】

特開平11-229172

審査請求 未請求 請求項の数7 O L （全 4 頁）

(21)出願番号	特願平10-33150	(71)出願人	390014579 ベルメレック電極株式会社 神奈川県藤沢市遠藤2023番15	
【公開日】	(22)出願日	平成10年(1998) 2月16日	(72)発明者	島宗 孝之 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ベルメレック電極株式会社内
平成11年（1999）8月24日			(74)代理人	弁理士 萩野 平 （外4名）
【発明の名称】				
高純度銅の製造方法及び製造装置				

(54)【発明の名称】 高純度銅の製造方法及び製造装置

【国際特許分類第6版】

(57)【要約】

【課題】 銅の電解精錬において特に銅以外の金属の析

C25C 1/12出を押さえて、高純度の銅のみを電着させる電解銅精錬

方法及び精錬装置を提供する

7/06【解決手段】 銅を酸化性雰囲気下で塩酸水溶液に溶解

した後、濾過により沈殿物を取り除き、陽イオン交換膜

【F I】 を隔膜とする二室法電解槽の陽極室に送り、電解的に銅

イオンを陰極室側に送ると共に、酸素含有ガスを通じた

C25C 1/12陰極で電解的に還元し、陰極上に銅を析出する高純度銅

の製造方法。銅を塩酸に溶解して銅濃度を調整する手段

7/06と、溶解によって出来た塩化銅溶液を濾過する手段と、

濾過した塩化銅溶液を陽イオン交換膜で陽極室と陰極室

【審査請求】と分離された電解槽へ送る手段と、該電解槽の陰極表面

に酸素ガスを供給する手段とを有し、電解によって陰極

【請求項の数 面に電解銅を形成する高純度銅の製造装置。前記ろ過は

マイクロフィルターで行うとよい。

【出願形態】O L

【全頁数】4

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅を酸化性雰囲気下で塩酸水溶液に溶解した後、汙過により沈殿物を取り除き、陽イオン交換膜を隔膜とする二室法電解槽の陽極室に送り、電解的に銅イオンを陰極室側に送ると共に、酸素含有ガスを通じた陰極で電解的に還元し、陰極上に銅を析出することを特徴とする高純度銅の製造方法。

【請求項2】 塩酸水溶液の濃度が1から5モルであることを特徴とする請求項1記載の高純度銅の製造方法。

【請求項3】 銅を塩酸に溶解して銅濃度を調整する手段と、溶解によって出来た塩化銅溶液を汉過する手段と、汉過した塩化銅溶液を陽イオン交換膜で陽極室と陰極室に分離された電解槽へ送る手段と、該電解槽の陰極表面に酸素ガスを供給する手段とを有し、電解によって陰極面に電解銅を形成することを特徴とする高純度銅の製造装置。

【請求項4】 銅の溶解には塩素ガスとの接触によることを特徴とする請求項3記載の高純度銅の製造装置。

【請求項5】 電解槽の陽極室には塩酸を循環させ電解によってできた塩素を銅の溶解槽へ送るようにしたことを特徴とする請求項3又は請求項4記載の高純度銅の製造装置。

【請求項6】 銅の溶解を、銅地金を陽極として塩酸水溶液中で電解的に行うことを特徴とする請求項3記載の高純度銅の製造装置。

【請求項7】 溶解槽で溶解し塩化銅にしたものをマイクロフィルターを通した後、電解槽の陽極室側に供給するようにしたことを特徴とする請求項3記載の高純度銅の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ターゲット材など主に電子加工分野向けの超高純度金属を必要とする分野に使用する超高純度金属の製造方法及び製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】銅は、従来から熱化学反応により粗銅を生産し、それを電解精錬することによって高純度化することが行われてきた。これにより精錬銅の純度は、他の金属とは異なり、最低でも99.9%から99.99%程度の純度のものが生産され、従来から最も高純度な金属を得ていた。これは、銅の主要応用分野である電線が、銅の純度によってその電気伝導率が大きく異なるために、出来るだけ高純度にするということから行われてきたものであった。この様な高純度が容易に得られると言うことから、特別に高純度を必要とする場合もこれを調製すること、またその中から分析によって高純度の部分を取り出すなどによっているために、高純度銅を容易に多量に得る方法はほとんど考えられていなかった。

【0003】しかしながら、電子分野、電子デバイス用

の配線用などに銅を使うことが考えられるようになりより、高純度の銅を使うことが必要になりつつある。つまり、PVDなどに使うターゲット用としては、99.999%以上の超高純度銅を必要としている。このためには、電気精錬した銅を再び電気精錬するなどの方法が行われてきたが、高純度化は困難であった。また、電気銅を電子ビーム溶解などにより揮発物を取り除くことが行われていたが、これでも銅中に含まれる銀などの不純物となる金属の除去は、ほとんど不可能であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、叙上の問題点を解決するためになされたものであり、銅の電解精錬において特に銅以外の金属の析出を押さえ、高純度の銅のみを電着させる電解銅精錬方法及び精錬装置を提供することを目的とした。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、銅を電解精錬するために、地金の銅を酸に溶解する際に、塩酸によって高電位で析出する銀を予め取り除き、その電解電位をゼロ以上に保持することによってニッケルや鉄などの金属の析出を押さえることによって高純度の銅のみを得ることができるようにしたものである。すなわち、本発明は、下記的手段により前記の課題を解決した。

(1) 銅を酸化性雰囲気下で塩酸水溶液に溶解した後、汉過により沈殿物を取り除き、陽イオン交換膜を隔膜とする二室法電解槽の陽極室に送り、電解的に銅イオンを陰極室側に送ると共に、酸素含有ガスを通じた陰極で電解的に還元し、陰極上に銅を析出することを特徴とする高純度銅の製造方法。

(2) 塩酸水溶液の濃度が1から5モルであることを特徴とする前記(1)記載の高純度銅の製造方法。

【0006】(3) 銅を塩酸に溶解して銅濃度を調整する手段と、溶解によって出来た塩化銅溶液を汉過する手段と、汉過した塩化銅溶液を陽イオン交換膜で陽極室と陰極室に分離された電解槽へ送る手段と、該電解槽の陰極表面に酸素ガスを供給する手段とを有し、電解によって陰極面に電解銅を形成することを特徴とする高純度銅の製造装置。

(4) 銅の溶解には塩素ガスとの接触によることを特徴とする前記(3)記載の高純度銅の製造装置。

(5) 電解槽の陽極室には塩酸を循環させ、電解によって発生する塩素を銅の溶解槽へ送るようにしたことを特徴とする前記(3)又は(4)記載の高純度銅の製造装置。

(6) 銅の溶解を、銅地金を陽極として塩酸水溶液中で電解的に行うことを特徴とする前記(3)記載の高純度銅の製造装置。

(7) 溶解槽で溶解し塩化銅にしたものをマイクロフィルターを通した後、電解槽の陽極室側に供給するようにしたことを特徴とする前記(3)記載の高純度銅の製造

装置。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。銅が電解的に析出する電位は、25℃標準条件で、 Cu^{2+}/Cu ($E_0 = 0.345\text{V}$)であり、 Cu^+/Cu ($E_0 = 0.522\text{V}$)である。この様にプラス側の電位で金属が析出するのは、ここで示した銅のほかにビスマス、銀、白金族金属、金などである。ビスマスの場合は Bi^{3+}/Bi ($E_0 = 0.2\text{V}$)であり、銀の場合は Ag^+/Ag ($E_0 = 0.799\text{V}$)である。通常の電解で銅を析出させるには、陰極電位として0.345V以下とすれば良く、実際には銅イオンが十分にある場合は、印加電流密度、電解液条件などによっても異なるが、0.2～0.25V程度の電位が保持される。この電位では、可能性としてビスマスの析出並びに析出電位の極めて高い銀などの金属が同時にでてくることが考えられる。本発明は、これらの現象を考慮して実際の電解実験を交え、電解電圧が銅の析出電位に自動的に保持されるように、電解方法に工夫を凝らしたものである。これによって銅以外の金属の析出は実質的になくなり、極めて高純度の銅のみが得られるようになった。

【0008】すなわち、銅地金のような原料銅を塩酸を溶媒として溶解する。塩酸は還元性であるので溶解しにくい、酸化剤である塩素を加えることによりほとんど化学量論的に金属を溶解することが出来る。この溶解した金属では、銀は不溶性の塩化銀として沈殿するので、これをマイクロフィルターで取り除く。また、塩酸濃度が5モル程度以下の場合、ビスマス、金、その他の白金族金属は、裸のイオンではなくて、錯イオンを形成して存在していることが知られている。つまり、イオン状態ではプラスではなくマイナスイオンとなっている。このため、この錯イオンを含有する液では陽イオン交換膜を使用すれば錯イオンがほとんどが通過しないで、陽イオンとは分離できるという特徴を有している。また、電位がマイナス側に行かなければ、他の金属の析出は起こらない。電位をマイナス側に持っていかないためには十分な銅イオンが存在すればよいことになるが、その他に銅の析出以外の副反応が起こるとした場合の対策として酸素を還元させることによって電位を低く行かないようにした。

【0009】すなわち、酸素の還元 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ($E_0 = 0.401\text{V}$)を利用した。この反応は、通常過電圧が大きいことで知られており、実用電流密度である $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では、見かけ上0.4V程度あることが知られている。また0.1から $1\text{A}/\text{dm}^2$ では0.2V位である。これを利用すれば陰極電位はゼロ以下になることはない、その他の金属の析出は起こらなくなるので、高純度の銅のみが得られることになる。ここではこれらの性質を全て使って、99.9999%以上の高純度の銅を得ることに成功し

た。

【0010】まず、銅地金を3から5モルの塩酸中におき、塩素ガスをこの液に加える。そうすると、液がわずかに黄色みを帯びた後、ほぼ化学量論的に塩素注入量に応じて銅が銅イオンとして溶解する。このとき地金中に含まれる他の金属の一部は、そのまま溶解しないで沈殿する。また、銀は塩化銀となるが、塩化銀の溶解度はほとんどゼロであり、やはり塩化銀として沈殿する。ビスマスは塩化ビスマスイオンとして、また一部は未溶解の沈殿になる。ルテニウムやイリジウム又は白金などは、やはり一部は沈殿に、一部は塩化物イオンになる。これらの塩化物イオンは、当然マイナスの電荷を持っている。少ないものの存在する他の金属、例えば鉄やコバルト、ニッケルなどは、そのままマイナスイオンとして存在するが、これらは析出電位がマイナスである。

【0011】このほかに、銅の溶解に当たっては、金属を陽極として電解的に溶解することが出来る。また、塩素による溶解と電解による溶解を組み合わせても良いことは当然である。この様にして銅を主体とする金属を溶解した塩酸液を先ずフィルターで沈殿物を取り除き、ついで陽イオン交換膜で陽極室と陰極室に分割された電解槽の陽極室側に送り込む。ここでは、通電と共に陽イオンが陽イオン交換膜を通過して陰極室側に移動する。白金族金属などの錯イオンを形成しているものは陽極室に残る。また、陽極室には陽極があるが、この陽極としては白金族金属酸化物をチタンなどのいわゆる弁金属表面に被覆したDSE又はDSAと呼ばれる電極を使用する。これらの電極は、ほとんど電極物質が溶解しないことで知られているが、これらが溶解しても上記に示したとおり陰イオンとなるので、陰極室への移動は陽イオン交換膜で遮られるので、陰極室には電位的にプラス側で析出するような金属イオンは、ほとんど存在しないことになる。もちろん予め電解液中にこの様なマイナスイオンの存在がないこと、また存在しても目的の純度の銅が得られることがわかっている場合は、溶解槽からの電解液を直接陰極室に供給しても良い。この場合でも電解槽は陽イオン交換膜で陽極と陰極室に分割されたものを使用し、陽極の溶出の影響を最小限にすることが必要である。

【0012】陰極側には陰極として純銅板を使用する事を標準とするが、非金属系のガス拡散電極を使用することもできる。すなわち、通常の炭素とPTFE樹脂からなる半疎水型ガス拡散電極でも良い。ただ、電極物質として金属を使用するとそれが不純物の原因となるので使わず、電極物質としてせいぜい銅を使うか、又は炭素のみとしておくようにする。このガス拡散電極に酸素を流しながら、又は、銅電極表面に酸素を吹き付けながら電解を行うと、陰極電位はほぼ0.15から0.25Vに保持され、陰極表面に銅が析出する。金属銅を陰極とした場合は、銅表面に針状の銅が析出するし、またガス拡

散電極ではその表面に析出した銅が電極近傍の下部に沈殿として貯まっていく。これらの金属を取り除きながら電解を継続する。ここで得られた沈殿は、99.999%以上の純度を有する金属銅である。

【0013】この様にして超高純度の金属銅を析出させた電解液を再び調整槽に送り、そこで銅濃度を調整すると共に、過剰となった塩化物錯イオンを取り除き、電解液として再び電解槽に送り込むようにする。この電解は、バッチでも良いし連続でも良いが、電解電流密度を上げすぎると、金属銅中に他の金属イオンを巻き込むことがあるので、電流密度40A/dm²以下で、また電流密度が1A/dm²以下ではガス拡散電極の作用が優勢になって、銅の析出効率が極端に悪くなることがあるので、電流を最適に選択する事が必要である。なお、酸素の供給をせずに電流密度を10A/dm²以上にすると、電解液純度によるが、わずかにニッケルなどの金属の混入が起こることがある。これは酸素を供給することで完全に防ぐことが出来る。なお、電解温度は通常40℃から80℃程度であることが、特には指定されない。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0015】実施例1

銅地金として、電気銅を基としてこれに各1000ppm相当の銀、ニッケル、コバルト、鉄を加えて電子ビーム溶解した合金を作成した。この地金の見掛け粒径1mmの粒をチタンバスケットに入れ、3モルの塩酸水溶液中に入れた。これを40℃に暖め、バスケットの底部から塩素ガスを送って地金を溶解した。これにより100g/リットルの銅を含有する塩酸水溶液を得た。この水溶液には黒色の沈殿が生成したので、これを目開き0.2μmのマикроフィルター（メンブランフィルター）を通して濾過した。この液を電解液として、陽イオン交換膜を隔膜とする電解槽の陽極室へ送った。この電解槽は、PTFE製であり、イオン交換膜としてDupont社製Nafion115を使用した。これに密着するように陽極として、チタンのエキスパンドメッシュに酸化ルテニウムと酸化チタンの重量比45（ルテニウム）：55（チタン）の複合酸化物皮膜を形成した商品名DSEの電極を設置した。陰極には銅板の見掛け開口率70%のパンチドプレートを用意し、このイオン交換膜側の面に酸素ガスを送るようにしたものである。

【0016】前記の電解液をこの電解槽の陽極室に送りこんだ。2A/dm²の電流密度で電解を行ったところ、最初は陰極に何も析出しなかったが、15分程度の初期電解後には陰極液が緑色になり銅の析出が始まった。析出は、デンドライト状の結晶を含む板状に行われ、陰極への密着力はあまり強くなかった。なお、陽極側には塩素の発生があったが、この塩素ガスは銅の溶解槽に送るようにした。また、この発生塩素のみでは金属の溶解としては不足するので、不足分は小型の塩酸電解装置からの塩素で補うようにした。この様にして析出した金属について純水で十分に洗浄した後、分析を行ったところ、金属分としては銅99.9999%を有することがわかった。

【0017】実施例2

実施例1と同様に銅地金を用い、地金の溶解を、それを陽極として用い、炭素をPTFE樹脂をバインダーとして固めたものを陰極として用いて、電解を行い、金属の溶解を行った。電流密度は陰極側で1A/dm²とした。前記の溶解により得た溶液を目開き0.2μmのPTFE樹脂フィルターで濾過後、電解槽の陰極室に送り、電解を行った。電解における電流密度は、陰極面で10A/dm²であった。なお、陰極は、カーボンブラックとPTFE樹脂からなる多孔性ガス拡散電極を用いた。ガス拡散電極の心材は、高純度銅製のメッシュであり、酸素ガスをガス拡散電極の反対側から供給した。この様にして電解を行ったところ、ガス拡散電極表面に金属粒子が析出し、それが電極近傍に析出していった。この電極近傍に析出した金属を取り出し、純水で洗浄後、更に超純水で洗浄し、それを分析したところ純度99.999%以上で高純度銅であることがわかった。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば次の効果が得られる。

(1) 比較的簡単な操作により、容易に99.999%以上の高純度銅が得られる。

(2) 通常の高純度銅の製造では銅地金が既に高純度であることを必要としたが、本発明では通常の銅地金でも十分に高純度の銅が得られる。

(3) 電解的に析出するが、その電流密度は比較的高いために析出速度が速く、小型の装置で、多量の高純度銅が得られる。

(4) 電解条件の幅が広いため容易に高純度銅の製造が出来る。